

# Poli(metilmetakrilatoa)ren gainazalaren eraldaketa. Sentsore adimendunak

(Smart Sensors. Poly(methyl methacrylate) surface functionalization)

*Mikel Azkune<sup>2</sup>, Garazi Larrakoetxea<sup>1</sup>, Maria Etxebarria<sup>1</sup>,  
Leire Ruiz-Rubio<sup>1\*</sup>*

<sup>1</sup> Kimika Fisikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea  
(UPV/EHU)

<sup>2</sup> Fotonika Aplikatu Taldea, Komunikazio Ingeniaritza saila,  
Bilboko Ingeniaritza Goi Eskola Teknikoa (UPV/EHU)

\* leire.ruiz@ehu.eus

DOI: 10.1387/ekaia.16318

Jasoa: 2016-05-11

Onartua: 2016-07-06

**Laburpena:** Parametro biologikoak neurtzeko sentsore-plataforma adimendunak sortzea gainazalak eraldatzearen arrazoi nagusienetako bat da. Kontzentrazio baxuko disoluzioak neurtzeko, hautakortasun handia behar denerako edo sentikortasun itzela nahi den egoeretan neurketak egin ahal izateko, sentsore hauen garapena beharrezkoa da. Horrez gain, osasungintzan erabili ahal izateko, biobateragarritasuna ezinbesteko ezaugarria denez, polimerozko sentsoreen erabilpena hazi egingo dela aurrean daiteke. Esparru honetan, oso erabilia den poli(metilmetakrilatoa)ren historia, gaur egun gainazalaren modifikazioak egiteko teknika erabilienak eta horiek eragindako modifikazioa karakterizatzeko moduak azaltzen dira lan honetan. Gainera, poli(metilmetakrilatoa)n eginiko zenbait modifikazio eta emaitza erakusten dira eraldaketen parametroak optimizatu nahian.

**Hitz gakoak:** Gainazalaren eraldaketa, poli(metilmetakrilatoa).

**Abstract:** The need of measuring biological indicators is arousing new challenges for the polymer surface modification. Sensors capable of detecting substances in low concentration, when high selectivity is the key feature or when high sensitivity is needed, are the perfect solution. For using them in medical applications, the biocompatibility is a must-have feature and is then when smart polymer sensing platforms have their success. In this framework, the history of one of the most used polymer poly(methylmethacrylate), most common surface modification techniques and charac-

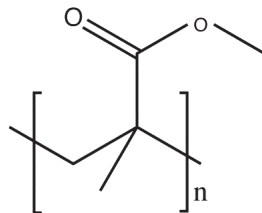
terization methods are explained together with some surface modification experiments in poly(methylmethacrylate) samples and its results for the optimization of the parameters.

**Keywords:** Surface modification, poly(methylmethacrylate).

## 1. SARRERA

XXI. mendean material polimerikoen erabilera esponentzialki hazten ari da. Horien parte polimero akrilikoak dira, non propietate termiko, mekaniko, elektriko eta kimiko oso onak dituzten. Polimero horiek karga eta tentsio altuak jasan ditzakete tenperatura altuetan eta eraldatu daitezke metalaren, zeramikaren, egurraren zein beiraren propietateetara hurbiltzeko. Gainera, amorfoak edo kristalinoak izan daitezke. Material polimeriko horien artean polimero akrilikoak, polikarbonatoak eta poliamidak daude.

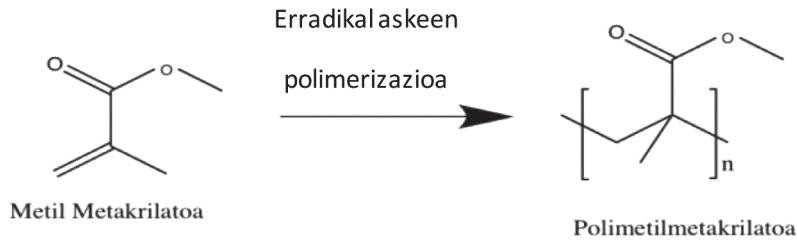
Polimero akrilikoaren familian ezagunena poli(metilmetakrilatoa) (PMMA) da eta azido akrilikoaren deribatutzat har daiteke (1. irudia). Familia honetan beste polimero batzuk sar daitezke, hala nola, poliakrilikoak, polimetakrilatoak eta poliakrilonitrilozko zuntzak. Gaur egungo merkatuan PMMA beira akriliko edo *Plexiglass* bezala ezagutzen da [1].



**1. irudia.** PMMAren egitura

PMMA polimerizazioaren ondorioz lortzen da. Azido akrilikoa poli(metilmetakrilatoa)ren oinarrizko osagaia da, eta bertatik metil akrilatoa eta metil metakrilatoa lor daitezke. Poli(metilmetakrilatoa) polimero binilikoa denez, erradikal askeen bidezko polimerizazio binilikoa erabiltzen da, metil metakrilato monomeroa erabiliz (2. irudia).

PMMA termoplastikoa eta amorfoa da, 105 °C-ko beira trantsizio-tenperatura du. Nahiz eta gehienetan polimero ataktikotzat hartzen den, errealitatean isomeroen nahasketa izan ohi da (% 50-70 sindiotaktiko, % 30-40 ataktiko eta < % 10 isotaktiko). Hainbat ezaugarriren artean, kalitate optikoaren gardentasunarengatik nabarmentzen da (argi ikuskorrean % 92 transmititzen du eta % 2 uhertasuna da). Hainbat metalen antzera, propie-



**2. irudia.** Poli(metilmetakrilatoa)ren sintesia.

tate oso onak ditu, adibidez, ingurunearekiko, erradiazio ultramorearekiko eta marradurarekiko erresistentzia altua; gainera, bere propietate mekanikoak ere oso onak dira, zurruna, iraunkorra eta arina baita.

PMMA hainbat aplikazio desberdinetan erabiltzen da. Adibidez, automobilgintza industrian erabiltzen da, baita argiztapenean, kosmetikoetan, eraikuntzan, optikan (ukipen-leiarrak) (3. irudia ezkerra) eta ikuskizunetan ere. Medikuntzan, PMMAren erretxina erabiltzen da hezur-protesiak eta hortz-protesiak egiteko. Gainera, argiarekiko transmisioa duelako eta ingurunearekiko erresistentziarako propietate onak dituelako, karteletan, seinaleetan edota erakusketetan ere aurki daiteke. Itxura ona, zurruntasuna eta iraunkortasuna behar den aplikazioetan ere erabiltzen da, diseinu eta kolore askoko PMMAk sintetiza daitezkeelako. Gainera, gatz-disoluzioetan erresistentzia eta malgutasuna oso handia duenez, murgil daitezkeen tresnetan eta bainugeletan ere erabil daiteke.



**3. irudia.** PMMArekin egindako ukipen-leiarra (ezkerra). Odoleko oxigeno maila neurtzen duen sentsore adimenduna (eskuina).

Eskuartean dugun kasuan, PMMAren gainazalaren eraldaketa aztertuko da. Gainazaleko talde funtzionalen aldaketa horiekin, substantzia biologikoak neurtzeko gai izango diren sentsore adimendunak egiteko lehen pausoa ematen da, ondoren gainazal horiek neurtu nahi diren substantzien

erakarle eta atxikitzaile izateko eta neurketa zehatzagoak eta azkarragoak ahalbideratzeko, adibidez, odoleko oxigeno maila neurtzen duten gailuen transduktoreak (3. irudia eskuina).

## 2. GAINAZALA ERALDATZEKO TEKNIKAK

Polimeroen aplikazioak eta erabilerak ugari dira, baina sarritan, polimeroari nahi dizkiogun propietateak emateko eta, horrela, adibidez, sentore adimendunak egiteko, zenbait eraldaketa egiten zaizkie. Eraldaketa horien bidez polimeroen gainazala aldatzen da, batez ere, atxikimendu edo itsaspen propietateak hobetzeko. Gainazalak aldatzeko teknikak bi multzotan bereiz daitezke: estaldura bidezkoak eta tratamendu fisiko zein kimiko bidezkoak. Estaldura edo gaineztatzeko metodoetan, eraldatu nahi den gainazala estali egiten da eta konposizio berri bat ematen zaio. Aldiz, tratamendu fisikoez eta kimikoez baliatuz, gainazaleko atomo edo molekulatan eragiten da. 1. taulan gainazalen eraldaketarako estaldura edo erreakzio kimikoen zein fisikoen bidezko zenbait metodo agertzen dira.

### 1. taula. Gainazalak eraldatzeko metodoak.

Gainazala eraldatzeko metodoak	
Estaldura ez-kobalenteak	Estaldura kobalenteak
<ul style="list-style-type: none"><li>— Disolbatzaile bidezko estaldura</li><li>— Langmuir-Blodgett filmen ezabaketa</li><li>— Gainazal aktiboko aditiboak</li><li>— Baporearen bidezko karbono eta metalen ezabaketa</li><li>— Baporearen bidezko Parileno (p-xileno)ren ezabaketa</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>— Erradiazioaren bidezko grafting-a</li><li>— Elektroi sortez induzitutako grafting-a</li><li>— Foto-grafting-a</li><li>— Plasma</li><li>— Grafting kimikoa</li><li>— Silanizazioa</li><li>— Eraldaketa biologikoak</li></ul>

### TRATAMENDU FISIKO ETA KIMIKOAK

- Ioi sorten bidezko grabaketa
- Plasmaren bidezko grabaketa
- Koro-deskarga
- Elektroi sorten bidezko tratamendua
- Ioi-trukaketa
- Erradiazio ultramorea
- Erreakzio kimikoa (oxidazio ez-espezifikoa, talde funtzionalen eraldaketa, adizio erreakzioak...)

Jarraian, gaur egun gainazalak eraldatzeko erabiltzen diren metodo batzuk garatuko dira.

### **2.1. Kimika hezeko gainazalaren eraldaketa**

Kimika hezeko edo *wet chemical* deritzona eraldatzeko teknika hone-tan, materiala likido errektibo batekin tratatzen da gainazalean talde fun-tzional errektiboak eragiteko. Gainazala eraldatzeko beste teknika batzuk (plasma edo beste energia-iturri batzuen bidezkoa) baino ahalmen handia-goia dauka hiru dimentsiotako substratu porodunetan barneratzeko [2]. Hala ere, metodo honek zenbait desabantaila ditu; alde batetik, metodo ez-espe-zifikoa da, eta ondorioz, oxigenodun talde funtzional desberdinak sortzeaz gain, gainazalean grabatu irregularrak eratzen ditu. Bestalde, gainazal fun-tzionalizatu gradua ez da errepikagarria izaten.

### **2.2. Gas ionizatuko tratamenduak (plasma)**

Plasma energia altuko materiaren egoera da, non gasak partzialki ioni-zatuta dauden kargadun partikula, elektroi eta molekula neutroetan. Plas-mak gainazalean nanometro gutxiko sakonaren eraldaketa egin dezake di-solbatzaileen beharrik gabe eta hondakin kimiko gutxi eraturaz. Gainera, beste kimika hezeko tratamenduek baino materialaren zimurtasun eta de-gradazio txikiagoa eragiten du [3]. Gainazalean egin nahi den eraldaketaren arabera aukeratzen da erabiliko den plasma-gasa (Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>) eta lan-baldintzak (presioa, indarra, denbora, gasaren fluxua). Plasma erabil daiteke gainazala eraldatzeko beste metodoen aitzindari gisa ere [4], baina arazo nagusia erreakzioa aurrera eramaten den ganbaran garbitasuna mantentzea da. Bestalde, bertako parametroak denbora, tenperatura edo ga-saren konposizioa/fluxua/presioa, besteak beste, kontrolatzea nahiko zaila izaten da. Horrek metodo honen errepikakortasuna zailtzen du.

### **2.3. Erradiazio ultramorea**

Erradiazio ultramorea 100-360 nm uhin-luzera artean igortzen den energia elektromagnetikoa da. Duen energia maila altua dela eta, lotura kimikoak apurtzeko eta ioiak eratzeko ahalmena dauka. Argi ultramorea-ren eraginpean, gainazal polimerikoek gune errektiboak sor ditzakete [5]. Gune horiek talde funtzional bihur daitezke gas baten presentzian edo erra-diazio ultramoreaaz induzitutako graft polimerizazioari hasiera eman die-zaiokete. Uhin-luzera eta, ondorioz, absortzio koefizientea aldatuz, gai-nazalean zein sakoneran egiten den eraldaketa kontrola daiteke. Teknika honen desabantaila nagusia polimeroen propietate optikoetan eragin deza-keela da. Horrez gain, polimeroak izan ditzakeen partikulek UV argia oz-topta dezakete, eta tratamenduaren eraginkortasuna murriztu.

Lan honetan, PMMAren oinarrizko egoeratik kimika hezeko hidrolisi eta gas bidezko ozonolisi tratamendua, erradiazio ultramorea-ren barne, egingo dizkiogu diferentziak ikusi eta tekniken arteko konparazioa egiteko

asmoz. Ondoren, lotura kobalentak sortzeko asmoz, silanizazioa egingo zaie. Horrela, polimero honek eskain ditzakeen aukera ezberdinak jorratuko dira.

### **3. GAINAZALEN KARAKTERIZAZIOA**

Gainazalaren edozein modifikaziotan, prozesuan zehar gertatzen den aldaketa oro kontrolpean izatea da horren efikazia bermatu eta optimizaziorako egokiena eta, horretarako, pauso bakoitzean gainazala karakterizatu beharko da. Modifikatu den gainazala karakterizatzeko erabiliko den metodoa, gainazalaren natura, modifikazio prozesua eta behar den informazioaren arabera izango da. Pauso bakoitzean gertatu den aldaketa kuantitatiboki eta kualitatiboki neurtuko da, erabilitako protokolo eta metodoak balioztatze aldera.

Gaur egun erabili ohi diren karakterizazio-metodoak bi taldetan bana daitezke: karakterizazio espektroskopiko eta mikroskopikoak, eta karakterizazio ez-espektroskopikoak. Lehenengok analisi sakonagoa eskaintzen dute eta informazioa kuantitatiboa da, gehienetan. Nahiz eta emaitza zehatzak eskaini, gainazalean gertatu dena azalduz, ekipamendu garestiak eta denbora handia irauten duten analisiak izan daitezke. Teknika ez-espektroskopikoek, ordea, modu kualitatiboan edo zehaztasun baxuko neurketa kuantitatiboan aztertzen dute gainazala; horretaz gain, teknika azkarragoak dira, eta, askotan, egokiagoak, gainera.

#### **3.1. Teknika ez-espektroskopikoak**

Teknika sorta honek gainazala karakterizatzeko metodo simple eta azkarrak biltzen ditu. Izan ere, modifikazio prozesu askotan sortzen diren talde erreaktiboak denboran zehar asko alda daitezke; beraz, analisi-metodoa azkarra izatea itzeleko abantaila da. Hala ere, gehienetan beste tekniken aurrekari izaten dira.

##### *3.1.1. Ur-ukipen angelua*

Metodo honek gainazalaren hidrofilia edo hidrofobia neurtzen du. Horretarako, gainazalean bolumen jakin bateko tanta bat isurtzen da eta zenbat zabaltzen den neurtu (4. irudia). Gainazalarekin egiten duen angeluaren arabera ondorioztatuko da ea azala hidrofiloa edo hidrofoboa den. Beraz, gainazala oxidizatuagoa edo talde ionizagarri kopuru handiagoa izaten duen neurrian, hidrogenoak errazago elkartuko dira urarekin eta tanta gehiago zabalduko da gainazal hidrofilikotan zehar.

Isurtzen den uraren pH-a aldatuz neurketak egiten badira, gainazala azidoa edo basikoa den ondoriozta daiteke eta erreakzioa gerta dadin zein disoluzio-tanpoi den egokiena jakitera irits daiteke [6]. Hala ere, metodo azkar eta erraz honek ezin ditu identifikatu zehaztasunez gainazaleko talde

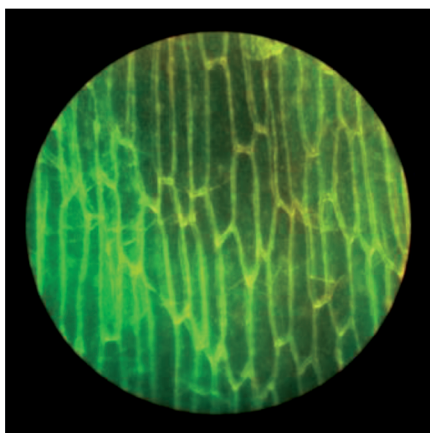


**4. irudia.** Ukipen-angelua eta prozesaketa PMMA gainazal batean.

funtzionalak, ez baita gai bi talde funtzional hidrofilikoen artean ezberdintzeko. Horrez gain, neurketek egonkortasun-falta izan dezakete, neurketa nor egiten ari den, uraren pH-a eta gogortasun-aldaketaren edo giro-tenperatura eta hezetasunaren arabera.

### 3.1.2. *Kolorimetria eta fluoreszentzia*

Gainazalak karakterizatzeko beste modu bat kolorimetria edo fluoreszentzia saiakerak egitea litzateke. Fluoreszentziaren kasuan, koloratzaile ezagun bat erabiltzen da, non gainazalari kobalentez atxikitzean, fluoreszentzia eragiten duen, eta uhin-luzera jakin batekin argizatzean, beste uhin-luzera bateko argia igortzen duen. Horrela, gainazalarekin erreakzionatu duten partikulek bakarrik erakutsiko dute jokabide hau eta talde funtzionalen sasi-kuantifikazioa lor daiteke (5. irudia).



**5. irudia.** Tipularen mintza eta hau osatzen duten zelulen fluoreszentziaren argazkia.

Kolorimetria, ordea, teknika ezberdina da [7]. Kasu honetan, pH kontrolatua eta koloratzailea duen disoluzio batean murgiltzen da lagina. Denbora jakin bat igarotzean, pH guztiz ezberdina duen disoluzio batean urperatuko da kobalentekei lotu diren partikula koloratzaileak erauntsi asmoz. Ondoren, disoluzio berri honen absorbantzia neurtuko da koloratzailearen uhin-luzeran. Absorbantziaren intentsitatearen arabera, gainazaleko talde funtzionalaren dentsitatea estima daiteke. Gaur egun, koloratzaileen katalogo zabala aurki daiteke, kolore eta talde funtzional askorekin aukeran. Metodo sinple honekin gainazaleko dentsitatea lor genezakeen arren, kalibrazio-kurbak sortzea lan zaila gerta daiteke eta neurketek erreproduzigarritasun gutxi izan dezakete.

### **3.2. Teknika espektroskopiko eta mikroskopikoak**

Teknika hauen bereizgarriena laginaren ezaugarriak modu sakonagoan azter daitezkeela da, ia gehienetan analisi kuantitatibo zehatzak eginez. Aitzitik, analisi hauek tresna konplexuagoak eta, askotan, teknikari baten beharra eskatzen dute bai analisisia egiteko bai interpretaziorako ere.

#### *3.2.1. X izpien fotoelektroi-espektroskopia (XPS)*

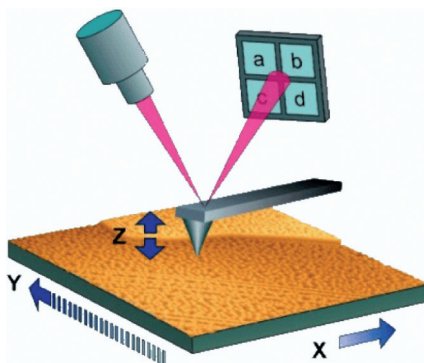
Metodo honek gainazalaren egitura atomikoa ezagutzen laguntzen du. Lagina X izpien erradiaziopean ipiniz, gainazalak fotoelektroiak irradiatzen ditu eta hauen elkartze-energia neurtuz, zein elementu den eta duen oxidazio maila jakiten da. Horrela, elkartze-energia eta intentsitatea erlazionatzen dituen grafikoak lortzen dira eta seinalearen oinarritzko tratamenduekin, gainazalean aurkitzen diren talde funtzionalen ehunekoak kalkulatu da eta baita erlazio estekiometrikoak ere. Polimeroen gainazalen aldatetan interes handia duen analisisia da XPSa. Jasotako seinalearen prozesaketarekin informazio andana lor daiteke analisitik. Analisisia aditu batek egin behar du, ez baita zaila analisis matematikoa erratztea eta ondorio faltsuak ateratztea.

#### *3.2.2. Indar atomikozko mikroskopia (AFM)*

Analisi honek gainazalaren topografia zehatza eskaintzen digu [8]. Horretarako, hegal-habe bati lotua dagoen punta bat erabiltzen da gainazalaren erresoluzio handiko irudi bat egiteko. Gainazalaren altuera-aldaketak fotodetektoreak neurtuko ditu islaturiko laser argiaren desbideratzearen arabera eta, horrela, gainazala eskaneatuz, honen mapa topografikoa lortzen da armstrong baten hogeita hamarreneko erresoluzioarekin (6. irudia).

Gainazalaren zimurtasuna oso parametro garrantzitsua da, batez ere biomedikuntzako aplikazioetarako; izan ere, zimurtasunak baldintzatuko du kasu gehienetan zelularen itsaspena. Gainera, eskaintzen duen erresoluzioa kontuan izanda, zelula biologikoak itsatsi diren ikusteko aukera ematen du.



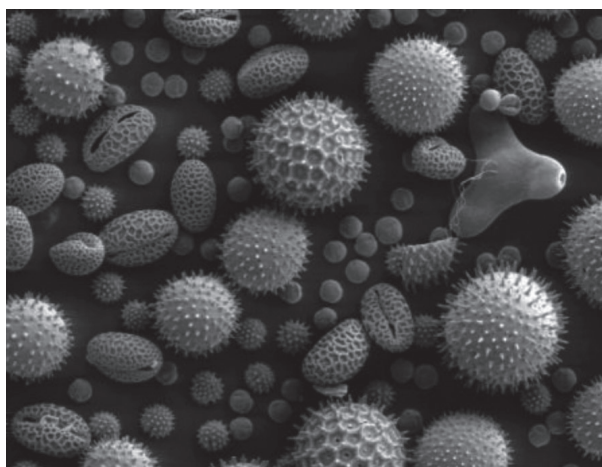


**6. irudia.** AFM mikroskopioaren funtzionamendua.

### 3.2.3. *Elektroi-korronte bidezko mikroskopia (SEM)*

Lagina elektroi-korronte batez bonbardatzean, honek X izpiak eta bigarren mailako elektroiak irradiatzen ditu. Elektroi horien intentsitatea neurtuz, gainazalaren erresoluzio altuko 3 dimentsioko irudi bat egiten da (7. irudia). X izpiek, bestalde, gainazalaren analisi elementala egiteko balio dezakete.

Teknika hau ez da aurki daitekeen teknikarik zehatzena eta gainazala ez bada eroalea, honi geruza eroale bat gehitu behar zaio, urrezkoa, zilarrrezkoa edo karbonozkoa, laginaren arabera. Hala ere, metodo hau erabilienetakoa da oso zabaldua baitago eta erabiltzen erraza baita.



**7. irudia.** Polenaren SEM irudia.

### 3.2.4. *Espektro infragorria eta Raman espektroskopia*

Lehen metodoak (espektro infragorriak) argi infragorria darabil laginaren konposizio kimikoa ezagutzeko [9]. Erradiazio mota honek lagina zeharkatzean, hau osatzen duten egituren bibrazio, toleste eta kontrakzioek argia modu berezi eta bakar batean absorbatuko dute eta materialaren hatzmarka osatu. Horrela, absorbantzia edo transmitantzia uhin-luzeraren aurka irudikatuko da eta laginaren osaera ondorioztatuko da. Neurketen sakonera, argi infragorriak zenbateko sakonerako erresoluzioa duen, erabiltzen den tresnen araberakoa izango da.

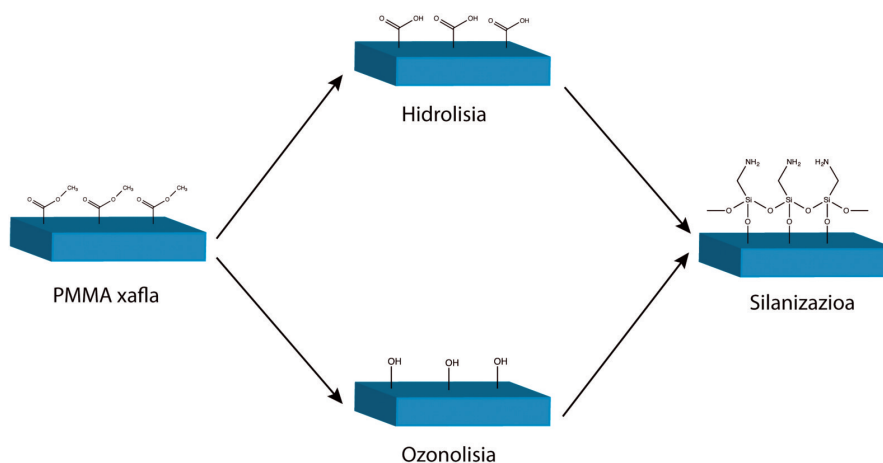
Teknika honetan, ordea, laginaren osaketa kimikoa ondorioztatzen da Raman dispersioa deritzon fenomenoaz baliatuz. Edozein argi-fotoik partikula batekin talka egitean, argi erasotzailea uhin-luzera berean dispersatuko da hein handi batean, baina bada argi kopuru txiki bat uhin-luzeran ere dispersatuko dena, dispersio inelastikoa jasango duena. Argi hori laginaren osaketaren arabera dispersatuko da, laginaren bibrazioek, kontrakzioek eta tolesdurek baldintzatuta: horrela lortzen da Raman espektroa. Teknika hau eta aurrekoa, espektro infragorria, osagarriak izaten dira gehienetan. Talde funtzional batzuk sentikortasun handiagoa dute espektro infragorrian eta beste batzuk Raman espektroan. Gainera, badira bibrazio batzuk batean ikus daitezkeenak eta bestean ez.

## 4. POLI(METILMETAKRILATO)REN ERALDAKETAK

Aurreko ataletan azaldutako eraldaketak era egokian konbinatuz, selektibitate handiko sentsoeren gainazalak diseina eta fabrika daitezke; hortik datorkie sentsoere adimendun ezizena. Izan ere, gaur egun bada aukera zabal bat zer neurtu nahi den kontuan hartuz, egitura egokia sortu eta selektibitate bikaineko eraldaketak egin ahal izateko gainazalean. Horretarako, modifikazio prozesu gehienak talde aminak eta karboxiloak konbinatuz egiten dira eta kate luzeagoak ala motzagoak sorrarazten dira, nahi diren ezaugarriak izan ditzan.

Prozesu horiekin glukosa, ADN kateak edo uretako zelulak, besteak beste, hauta eta neur ditzaketen sentsoerak sortu ahal dira [10], ondoren, horiek teknika ezberdinekin kuantifikatu ahal izateko.

Aurkezturiko emaitzak, laborategian fabrikaturiko xaflen gainazalean eginiko eraldaketak dira. Xafla horiek PMMA aleak bolatxo forman moldean kokatu eta prentsa hidraulikoan sartu ziren 170 °C-an 20 minutuz. Ondoren, 5 minutuz behin, presioa igo zen 130 bar-eko presiora iritsi arte, eta bertan beste 20 minutuz mantendu. Prentsatik atera ondoren, zenbait garbiketara prozesu egin zaizkie osterara aurkezten diren modifikazioak (8. irudia) egin ahal izateko. Bertan, PMMA xaflatik abiatuz, hidrolisia eta ozonolisia



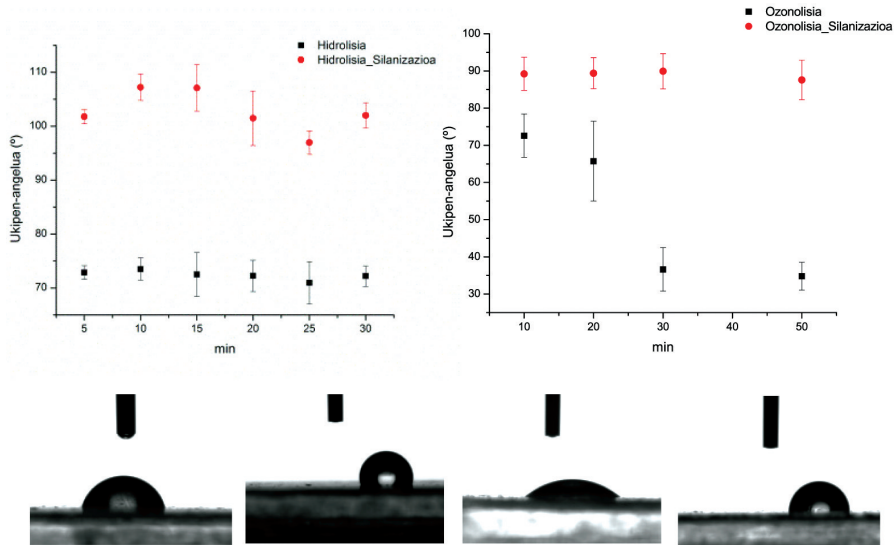
**8. irudia.** PMMA gainazalari egin zaizkion aldaketaren eskema, gainazaleko talde funtzionalekin.

deritzen bi aldaketa-teknika aplikatu dira eta, ondoren, silanizazio geruza bat sorrarazi. Horrela, pauso bakoitzean eraldaketak kuantifikatu dira aurreko ataletan azaldutako zenbait teknika erabiliz.

Hidrolisiaren kasuan, azido sulfurikoko kontzentrazio ezberdinetan, 1 M eta 10 M artean, tratamendu denbora ezberdinak egin dira, 5 minututik 30 minutu bitartean, konbinazio optimoaren bila, guztiak ere 60 °C-an, bibliografiari jarraituz [11]. Bestalde, ozonolisiaren kasuan, horretarako bereziki eraiki den makina batean, ozono tratamendua denbora ezberdinetan jasan dira, 10 minututik 50 minutura [12]. Horretarako, laginak lanpara ultramore batean jarri dira, Hamatsu L8868, 200 W-eko potentziaz, Hg-Xe lanparari esker. Ondoren, lagin egokienei silanizazio-geruza bat gehitu zaie (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES) erabiliz [13]. Ondoko ataletan ageri dira laginei eginiko karakterizazio prozesuen emaitza esanguratsuenak.

#### 4.1. Ukipen-angelua

Modifikatu gabeko PMMAren ukipen-angelua 75 gradukoa izanik, 9. irudian ageri diren neurketek xaflen modifikazio maila azaltzen dute. Lehenengo kasuan, hidrolisiarena ageri da, azido sulfuriko 5 M-ko kontzentrazioa duen disoluzioan 60 °C-ra denbora ezberdinetan murgildutako laginen ukipen-angelua, hain zuzen ere. Gainera, lagin hauek silanizatu ostean aurkeztu dutena ere erakusten da. Bestetik, bigarren, ozonolisi tratamenduaren denbora ezberdineko laginen ukipen-angelua erakusten da, ondoren egindako silanizazioarekin batera. Grafikoekin batera, eginiko neurketa-bateria bakoitzaren argazki esanguratsu bat erantsi da.



**9. irudia.** Hidrolisia eta hidrolisia gehi silanizazioa jasan duten laginen ukipen-angelua (goian ezkerrean). Ozonolisia eta ozonolisia gehi silanizazioa jasan duten laginen ukipen-angelua (goian eskuinean). Neurketa-serie bakoitzeko ukipen-tanta esanguratsu bat: hidrolisia, hidrolisia gehi silanizazioa, ozonolisia eta ozonolisia gehi silanizazioa (behean).

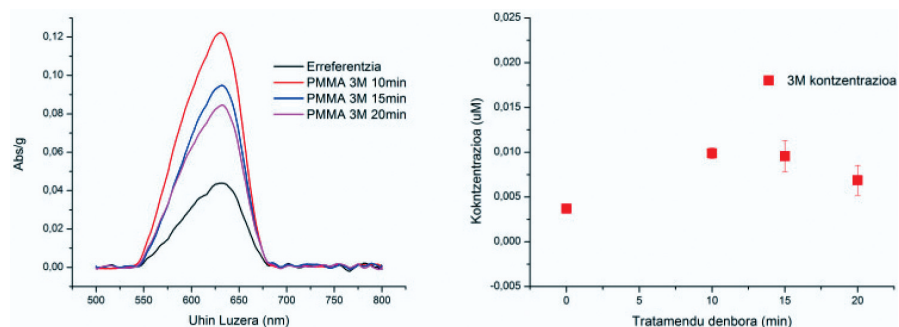
Bi grafikotan argi ikusten da, lehen prozesuan, gainazalean sortzen diren taldeek, -COOH taldeek, gainazala hidrofiloago egiten dutela, eta silanizazioak, ordea, hidrofobizitatea ematen diola gainazalari. Hidrolisiaren kasuan, oso gutxi eraldatzen du gainazala kontzentrazio horretan tratamendu-minutu gutxirekin gainazala saturatzen baita, baina nahikoa, ondoren silanizazio-geruza itsas dadin.

Ozonolisiaren kasuan, hasierako tratamenduak 20 minutu baino gehiago igarotzen baditu, aldaketa nabaria ageri da, askoz ere hidrofiloago egiten baita gainazala; hori da, gainera, bibliografiak esaten diguna. Hala ere, silano-geruza gehitzean, aldaketa ez da horren nabaria. Gainera, silanizatutako geruza duten laginek, nahiz eta ozonolisi tratamendu denbora ezberdinak izan, oso azalera egonkorra azaltzen dute 90 gradu inguruan.

#### 4.2. Kolorimetria

Hidrolisi tratamendua egin zaien PMMA xaflak karakterizatzeko eginko azterketa da 10. irudian ikus daitekeena. Bertan, xaflak 4 orduz *Toluidine Blue O* (TBO) koloratzailea sodio hidroxido disoluzio basiko ba-

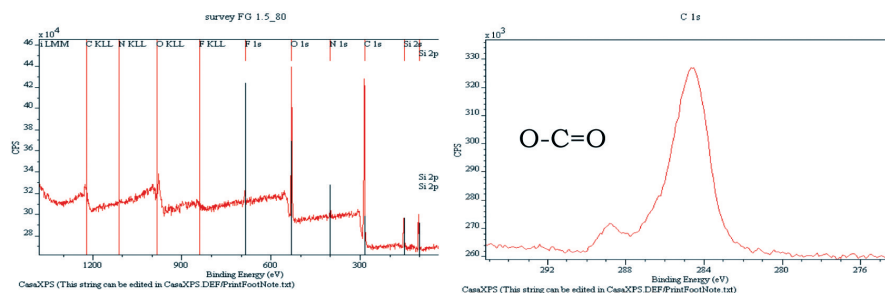
tean, pH 12, eragin ondoren soluzio azido batean, azido azetiko (pH 3,5), desorbitu dira, aurrez atxiki diren TBO partikulak eraunsteko ordu batzuk igaro ostean; hori dena giro-tenperaturan egin da. Ondoren, absortzio espektroa neurtu eta 633 nm-ko pikoa neurtu da. Kasu honetan 3 M-ko kontzentrazioan eginiko laginen emaitzak bakarrik azaltzen dira, kontzentrazio altuagotan tratatutako laginak minutu gutxiren ondoren gainazala saturatu eta kolorimetria-emaitza konstanteak azaltzen baitituzte. Intentsitatea eta kalibrazio-kurbei esker antzematen da 3 M-ren kasuan 10 minututan talde funtzional gehiago lortzen direla 20 minututan baino.



**10. irudia.** 3 M-ko kontzentrazioan denbora ezberdinak egon den PMMA xaflaren kolorimetriaren azterketa, TBO koloratzailea erabiliz.

### 4.3. XPS

Kasu honetan, azido sulfuriko 5 M-ko disoluzioan 60 °C-ra 15 minutu egon eta ondoren, silanizatua izan den lagin baten XPSa aurkezten da (11. irudia). Silanizazioa estaldura kobalentezko eraldaketa denez, silanizaturiko laginek emaitza bertsuak aurkezten dituzte. Bertan espero daitezkeen elementuak ageri dira C, O, Si eta N, gehien bat.

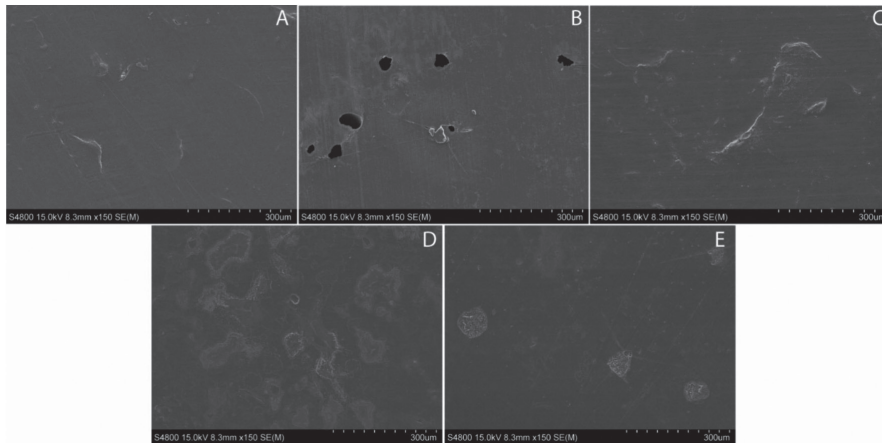


**11. irudia.** Hidrolisia eta silanizazioa jasan duen lagin baten XPS espektroa (ezkerrean) eta C<sub>1</sub>-aren dekonboluzio-pikoa (eskuinean).

Karakterizazio honek modu kuantitatiboan erakusten digu gainazalean duguna, eta, askotan, froga beharrezkoa da. Emaitza hauei erreparaturaz, gainazaleko N eta Si taldeek silanizazioa modu egokian egin dela erakusten digute. Horrez gain,  $C_{1s}$ -aren dekonboluzio-pikoa ere erakusten da, bertatik gainazaleko taldeen ehuneko zehatza kalkula baitaiteke, teknikaren efizientzia kuantifikatu nahian.

#### 4.4. SEM

Erresoluzio altuko irudi hauetatik hainbat ondorio atera daitezke. 12. irudian ikus daitekeen bezala, gainazalari eginiko tratamendu ezberdinek modu ezberdinetan eragiten diote gainazalari. Kasu honetan konparaziorako aldaketa esanguratsuenak dituzten lagin konparagarrienak erakusten dira 60 °C-an 15 minutuz kontzentrazio ezberdinetan hidrolizatu diren laginak, hain zuzen ere. Horrela, 3 M-ko kontzentrazioak gainazalean zulo moduko batzuk egiten dituela ageri da. Beste kontzentrazioek, ordea, gainazala leuntzat jo daitekeela erakusten digute.



**12. irudia.** PMMA xaflen SEM irudiak 1 M-ra (A), 3 M-ra (B), 5 M-ra (C), 7 M-ra(D) eta 10 M-ra (E).

#### 5. ONDORIOAK

Polimeroen gainazala eraldatzeak abantaila handiak ekar ditzake sensore adimendunak egiteko orduan. Sentsore adimendunen diseinu eta garapenak gure egunerokotasunean erabilgarriak izango diren aplikazioak ahalbideratuko ditu, besteak beste, diabetesa duten pertsonak beraien odol-leko azukre maila zein den uneoro jakitea edo giza gernua aztertuaz gaixo-

tasunak azaleratzea. Lan honetan, poli(metilmetakrilatoa), sentsore hauen substratu ezin hobea, nondik datorren eta gaur egungo aplikazio nagusiak azaltzeaz gain, ondo karakterizatu eta eraldatu da hainbat teknika erabiliz. Gainera, teknika bakoitzak eragindako aldaketa karakterizazio ezberdinen bitartez ikusi da, azken helburua parametroen optimizazioa baita. Horrela, etorkizun hurbil batean, errutinazko osasun-azterketetan honelako gainazalak erabiliko ditugu oso prezio baxuan, espezifikotasun eta sentsibilitate handia eskaintzen baitute.

## 6. ESKER ONAK

Egileek egindako lana Eusko Jaurlaritzari eskertu nahi diote jasotako diru laguntzagatik (Euskal unibertsitate publikoko ikertzaile taldeen ekin-tzak babesteagatik, IT718-13 eta FRONTIERS (ELKARTEK)).

Gainera, Mikel Azkunek, Euskal Herriko Unibertsitateko Euskara errektoreordetzari eskertu nahi lioke tesia euskaraz egiteko bekaren onura-duna den partetik.

## 7. BIBLIOGRAFIA

- [1] SASTRI V.R. 2010. *Plastics in Medical Devices. Properties, Requirements, and Applications*, 2nd Ed., Elsevier, Amsterdam.
- [2] DALTON P.D., WOODFI T. 2005. «Polymeric Scaffolds for Bone Tissue Engineering». *Bone*, **32**, 2004-2005.
- [3] CHAN C.-M., KO T.-M., HIRAOKA H. 1996. «Polymer surface modification by plasmas and photons». *Surface Science Reports*, **24**, 1-54.
- [4] GUPTA B., HILBORN J.G., BISSON I., FREY P. 2001. «Plasma-Induced Graft Polymerization of Acrylic Acid onto Poly(ethylene terephthalate) Films». *Journal of Applied Polymer Science*, **81**, 2993-3001.
- [5] DECKER C. 1998. «The use of UV irradiation in polymerization». *Polymer International*, **45**, 133-141.
- [6] KERTÉSZ SZ, T.B. DE FREITAS, HODÚR C. 2014. «Characterization of Polymer Membranes By Contact Angle Goniometer». *Analecta*, **8**, 18-22.
- [7] NOEL S., LIBERELLE B., ROBITAILLE L., DE CRESCENZO G. 2011. «Quantification of primary amine groups available for subsequent biofunctionalization of polymer surfaces». *Bioconjugate Chemistry*, **22**, 1690-1699.
- [8] MAGONOV S. N., RENEKER D.H. 1997. «Characterization of Polymer Surfaces With Atomic Force Microscopy». *Annual Review of Materials Science*, **27**, 175-222.
- [9] COLTHUP N. 2012. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam.

- [10] FIXE F., DUFVA M., TELLEMAN P., CHRISTENSEN B.V. 2004.«Functionalization of poly(methyl methacrylate) (PMMA) as a substrate for DNA microarrays». *Nucleic Acids Research* **32**.
- [11] BROWN L., KOERNER T., HORTON J.H., OLESCHUK R.D. 2005. «Fabrication and characterization of poly(methylmethacrylate) microfluidic devices bonded using surface modifications and solvents». *Lab on a Chip*, **6**, 66-73.
- [12] TSAO C.W., HRONADA L., LIU J., KUMAR P., DE VOE D.L. 2007. «Low temperature bonding of PMMA and COC microfluidic substrates using UV/ozone surface treatment». *Lab on a Chip*, **7**, 499-505.
- [13] KIM K., PARK S.W., YANG S.S. 2010. «The optimization of PDMS-PMMA bonding process using silane primer». *BioChip Journal*, **4**, 148-158.